

Docket No.: 43890-449

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Hidenori KAMEI, et al.

Serial No.:

Group Art Unit:

Filed: October 10, 2000

Examiner:

For: P-TYPE NITRIDE SEMICONDUCTOR AND METHOD OF MANUFACTURING THE
SAME



**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. 11-293319,
filed October 15, 1999

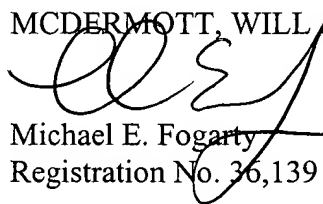
and

Japanese Patent Application No. 2000-212356,
filed July 13, 2000

Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:dtb
Date: October 10, 2000
Facsimile: (202) 756-8087

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

McDermott, Will & Emery

43890-449
Kamei, et al.
October 10, 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年10月15日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第293319号

出願人

Applicant(s):

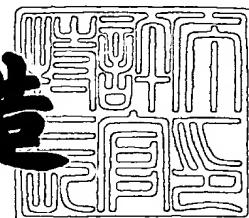
松下電器産業株式会社

Jc944 U.S. PTO
09/680943
10/10/00

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3072448

【書類名】 特許願

【整理番号】 2913011011

【提出日】 平成11年10月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 品川 修一

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 亀井 英徳

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

 【氏名】 武石 英見

【特許出願人】

 【識別番号】 000005821

 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100097445

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100103355

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【プルーフの要否】 不要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 p 型窒化物半導体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 温度が約 600℃を越える基板温度で保持された基板の上に、p 型ドーパントを含む窒素源及び III 族源を導入することにより、前記基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、

前記 p 型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、

前記半導体層形成工程は、雰囲気中に前記 p 型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含み、

前記冷却工程は、前記 p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間で前記 p 型窒化物半導体層を冷却することを特徴とする p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 2】 前記冷却工程において、前記 p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の減少率が 0%～95%程度であることを特徴とする請求項 1 に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 3】 前記冷却工程は、前記基板温度が前記成長温度から約 600℃までを 30 分以内で降下するように冷却する工程を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 4】 前記半導体層形成工程における雰囲気は、容量比が 5%～70% 程度の水素を含むことを特徴とする請求項 1～3 に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 5】 温度が約 600℃を越える基板温度で保持された基板の上に、p 型ドーパントを含む窒素源及び III 族源を導入することにより、前記基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、

前記 p 型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、

前記半導体層形成工程は、雰囲気中に前記 p 型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含み、

前記冷却工程は、前記 p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する雰囲気中で前記 p 型窒化物半導体層を冷却することを

特徴とする p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 6】前記冷却工程において、前記 p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の減少率が 0 % ~ 9 5 % 程度であることを特徴とする請求項 5 に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 7】前記冷却工程において、前記基板温度が前記成長温度から約 6 0 0 °C にまで降下する間の前記雰囲気、容量比が 0 % ~ 5 0 % 程度の水素を含むことを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 8】前記冷却工程において、前記基板温度が前記成長温度から約 6 0 0 °C にまで降下する間の前記雰囲気にアンモニアを含むことを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 9】前記半導体層形成工程における雰囲気は、容量比が 5 % ~ 7 0 % 程度の水素を含むことを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の p 型窒化物半導体の製造方法。

【請求項 1 0】基板上に温度が 6 0 0 °C よりも高い成長温度で形成された p 型窒化物半導体であって、冷却直後の正孔キャリア濃度が、前記成長温度における正孔キャリア濃度の 5 % ~ 1 0 0 % 程度であることを特徴とする p 型窒化物半導体。

【請求項 1 1】基板上に温度が 6 0 0 °C よりも高い成長温度で形成された p 型窒化物半導体であって、

前記 p 型窒化物半導体はその上面を露出しており、

前記 p 型窒化物半導体の上面近傍の水素濃度は、該 p 型窒化物半導体の内部の水素濃度と等しいか又は約 1 0 倍以内であることを特徴とする p 型窒化物半導体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、青色光等の短波長光を発光する発光装置等に用いられる G a N 系 II I 族窒化物半導体のうちの p 型窒化物半導体、特に、成長後のアニーリング処理が不要な p 型窒化物半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ますます情報量が増大する光情報処理装置等に用いられる短波長の発光素子の材料として、比較的バンドギャップが大きいGaN系III族窒化物半導体が注目されている。これらダイオード素子やレーザ素子等の発光素子にはその接合面の近傍でキャリアを再結合させ、その再結合光を放射するpn接合を有する構成が不可欠である。良く知られているように、マグネシウム(Mg)等のアクセプタがドーピングされてなるp型窒化物半導体は、マグネシウムの活性化率がドナーと比べて著しく低いため、低抵抗のp型窒化物半導体を得るのは容易でない。

【0003】

そこで、従来は、成長後に室温に戻しても高抵抗であったp型窒化物半導体に対して熱処理(ポストアニーリング)を行なって、マグネシウムと水素とからなる複合体の水素をマグネシウムから解離させることにより、低抵抗のp型窒化物半導体を得る方法が一般に行なわれている。しかしながら、生産性の向上を図るためにも、ポストアニーリングを行わずに低抵抗のp型窒化物半導体を得る研究が進められつつある。

【0004】

以下、特開平10-135575号公報に開示されている、ポストアニーリングが不要な従来のp型窒化物半導体の製造方法について説明する。

【0005】

この公報には、有機金属気相成長(MOVPE)法を用いて、サファイアからなる基板上に、TMG等のIII族源、アンモニア等の窒素源及びp型ドーパントを含む有機マグネシウム化合物を、濃度が0.8容量%~20容量%の水素ガスを含む窒素ガスをキャリアガスとして導入し、基板温度を1100℃としてp型窒化物半導体を成長させる方法を開示している。これにより、マグネシウムと水素とからなる複合体の形成が阻止されることにより、成長時に低抵抗性を示すp型窒化物半導体を得ている。さらに、冷却工程においては、約32容量%のアンモニアを含む窒素ガスの雰囲気中で350℃まで降温し、その後、アンモニアの導入を停止して室温まで降下させる方法を開示している。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前記従来のポストアニーリングを行なわない p 型窒化物半導体の製造方法は以下のような問題がある。すなわち、前記公報の発明者らがその後公開した論文 (Applied Physics Letters, vol. 72, (1998), p. 1748) に示しているように、結晶成長工程における水素濃度が 2.4 % から 3.7 % に増加しただけで大幅にマグネシウムの活性化が劣り、非常に低い水素濃度で成長させなければ、成長時に p 型窒化物半導体を得ることができない。その上、低い水素濃度で p 型窒化物半導体を成長させると、表面マイグレーションが不十分となるため、表面上の最適位置に所定の原子が配置されず、良質な結晶が得られない。

【 0 0 0 7 】

本発明は、前記従来の問題を解決し、ポストアニーリングを行なうことなく良質な p 型窒化物半導体を得られるようにすることを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するため、本発明は、p 型窒化物半導体の製造方法を、成長工程において低抵抗な p 型窒化物半導体を形成し、冷却工程において、冷却時間又は雰囲気を制御することにより、その低抵抗性を p 型半導体として実用可能な範囲内に維持する構成とする。

【 0 0 0 9 】

具体的に、本発明に係る第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法は、温度が約 600℃ を越える基板温度で保持された基板の上に、p 型ドーパントを含む窒素源及び III 族源を導入することにより、基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、p 型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、半導体層形成工程は、雰囲気に p 型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含み、冷却工程は、p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間で p 型窒化物半導体層を冷却する。

【 0 0 1 0 】

第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法によると、p 型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含む雰囲気、基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成しておき、p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間で p 型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリングを行なうことなく、結晶品質に優れる p 型窒化物半導体を得ることができる。

【 0 0 1 1 】

第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の減少率が 0 % ~ 9 5 % 程度であることが好ましい。このようにすると、例えば、成長直後の正孔キャリア濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度とすると、正孔キャリア濃度が 9 5 % 減少したとしても $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度が確保されるため、十分に実用に耐える p 型窒化物半導体を得ることができる。

【 0 0 1 2 】

第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法において、冷却工程が、基板温度が成長温度から約 6 0 0 °C までを 3 0 分以内に降下するように冷却する工程を含むことが好ましい。このようにすると、p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の実用に耐える程度の低抵抗性を確実に維持できる。

【 0 0 1 3 】

第 1 の p 型窒化物半導体の製造方法において、半導体層形成工程における雰囲気が容量比が 5 % ~ 7 0 % 程度の水素を含むことが好ましい。一般に、III 族源又は p 型ドーパントとして有機金属材料を用いる場合には、これらの分解効率を高めるために、また、表面マイグレーションを促進するために雰囲気中に水素を含ませている。しかしながら、添加する水素濃度が 7 0 % を越えると、水素によるアクセプタの不活性化（パッシベーション）が顕著となるため、本発明のように 5 % ~ 7 0 % 程度の水素濃度とすると、p 型ドーパントの不活性化を確実に抑制できる。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る第 2 の p 型窒化物半導体の製造方法は、温度が約 6 0 0 °C を越え

る基板温度で保持された基板の上に、p型ドーパントを含む窒素源及びIII族源を導入することにより、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成する半導体層形成工程と、p型窒化物半導体層が形成された基板を冷却する冷却工程とを備え、半導体層形成工程は、雰囲気中p型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含み、冷却工程は、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する雰囲気中でp型窒化物半導体層を冷却する。

【0015】

第2のp型窒化物半導体の製造方法によると、p型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含む雰囲気中、基板上に低抵抗のp型窒化物半導体層を形成しておき、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する雰囲気中でp型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリングを行なうことなく、結晶品質に優れるp型窒化物半導体を得ることができる。

【0016】

第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の減少率が0%～95%程度であることが好ましい。

【0017】

第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、基板温度が成長温度から約600℃にまで降下する間の雰囲気中、容量比が0%～50%程度の水素を含むことが好ましい。このようにすると、p型窒化物半導体層における水素によるパッシベーションを抑制できるため、p型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度の低抵抗性を確実に維持できる。

【0018】

第2のp型窒化物半導体の製造方法は、冷却工程において、基板温度が成長温度から約600℃にまで降下する間の雰囲気中にアンモニアを含むことが好ましい。このようにすると、成長したp型窒化物半導体の表面からの窒素の脱離が抑制されるため、該表面の劣化を防止できる。

【0019】

第2のp型窒化物半導体の製造方法において、半導体層形成工程における雰囲気

気が、容量比が 5 % ~ 7 0 % 程度の水素を含むことが好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明に係る p 型窒化物半導体は、基板上に温度が 6 0 0 ° C よりも高い成長温度で形成された p 型窒化物半導体を対象とし、冷却直後の正孔キャリア濃度が、成長温度における正孔キャリア濃度の 5 % ~ 1 0 0 % 程度である。

【 0 0 2 1 】

本発明の p 型窒化物半導体によると、成長直後の正孔キャリア濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であれば、冷却直後に正孔キャリア濃度が成長直後の 5 % となったとしても $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の濃度が確保されるため、十分に実用に耐える p 型窒化物半導体となる。

【 0 0 2 2 】

本発明に係る他の p 型窒化物半導体は、基板上に温度が 6 0 0 ° C よりも高い成長温度で順次形成された p 型窒化物半導体を対象とし、p 型窒化物半導体はその上面を露出しており、p 型窒化物半導体の上面近傍の水素濃度は、p 型窒化物半導体の内部の水素濃度と等しいか又は約 1 0 倍以内である。

【 0 0 2 3 】

従来のポストアニーリングを行なう製造方法により得られる p 型窒化物半導体の場合には、露出した上面近傍の水素濃度は、p 型窒化物半導体の内部の水素濃度よりも 1 0 倍以上大きい。しかしながら、本発明の p 型窒化物半導体によると、p 型窒化物半導体の上面近傍の水素濃度が、該 p 型窒化物半導体の内部の水素濃度と等しいか又は約 1 0 倍以内であるため、p 型ドーパントの活性化率が向上している p 型窒化物半導体となる。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

(実施の形態 1)

本発明の実施の形態 1 について図面を参照しながら説明する。

【 0 0 2 5 】

図 1 は本発明の実施の形態 1 に係る p 型窒化物半導体の構成断面図を示している。図 1 に示すように、サファイアからなる基板 1 1 上には、窒化ガリウム (G

a N) からなり、基板 11 上に成長させる所望の半導体とサファイアとの結晶の格子不整合を緩和するバッファ層 12 と、Ga N からなる p 型窒化物半導体層 13 とが順次形成されている。

【0026】

以下、前記のように構成された p 型窒化物半導体層の製造方法を説明する。まず、鏡面状の主面を持つ基板 11 を反応管（図示せず）内の基板ホルダに保持し、その後、基板 11 の温度を約 1000℃ として水素ガスを基板 11 上に導入しながら、基板 11 を約 10 分間加熱することにより、基板 11 の主面に付着している有機物等の汚れや水分を除去する。

【0027】

次に、基板 11 の温度を約 550℃ にまで降下させ、キャリアガスとして流量が約 16 L/分の窒素ガスと、流量が約 4 L/分の窒素源としてのアンモニア (NH_3) ガスと、流量が約 $40 \mu\text{mol}$ /分の III 族源としてのトリメチルガリウム (TMG) とを基板 11 上に導入することにより、基板 11 の主面上に、厚さが 25 nm で Ga N からなるバッファ層 12 を成長させる。

【0028】

次に、反応管への TMG の供給をいったん止めて、基板温度を約 1050℃ にまで昇温した後、流量が約 13 L/分の窒素ガス及び流量が約 3 L/分の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約 4 L/分のアンモニアガスと、流量が約 $80 \mu\text{mol}$ /分の TMG と、流量が約 $0.2 \mu\text{mol}$ /分で p 型ドーパントであるマグネシウムを含むビスシクロペンタジエニルマグネシウム (Cp_2Mg) とを基板 11 上に約 60 分間導入することにより、バッファ層 12 上に、厚さが $2 \mu\text{m}$ で Mg がドーパされた Ga N からなる p 型窒化物半導体層 13 を成長させる。ここでいう水素ガスの流量には、TMG と Cp_2Mg とを気化させるための水素ガスをも含めている。

【0029】

次に、反応管への TMG と Cp_2Mg との供給を停止した後、雰囲気ガスとして、流量が約 13 L/分の窒素ガス、流量が約 3 L/分の水素ガス及び流量が約 4 L/分のアンモニアガスを基板 11 上に導入しながら、基板 11 を成長温度か

ら室温にまで冷却する。冷却後、p 型窒化物半導体層 1 3 が形成された基板 1 1 を反応管から取り出す。

【0 0 3 0】

以下、p 型窒化物半導体層 1 3 が形成された基板 1 1 に対する本願発明の冷却方法の特徴を説明する。

【0 0 3 1】

図 2 は本発明の実施の形態 1 に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する冷却時間依存性を示すグラフ。ここでは、基板温度を成長温度の 1 0 5 0℃付近から 6 0 0℃にまで降下させる場合の冷却時間として、5 分から 4 0 分までの間を 5 種類に分けて、p 型窒化物半導体層 1 3 の正孔キャリア濃度を測定している。正孔キャリア濃度は、5 種類の測定用のサンプルとして基板 1 1 から 5 mm 角の大きさのチップを切り出し、それぞれ切り出されたチップのホール効果を測定することにより行なっている。

【0 0 3 2】

図 2 に示すように、5 種類のサンプルの導電型はすべて p 型を示しているが、成長温度から 6 0 0℃までの冷却時間が長くなるに連れて、正孔キャリア濃度が低下していることが分かる。また、図 2 に示す直線を冷却時間が 0 分となる y 切片として外挿することにより、本実施の形態に係る p 型窒化物半導体層 1 3 は、成長直後の正孔キャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の p 導電型を示すといえる。

【0 0 3 3】

また、図 2 に示すように、冷却時間が 5 分の場合の正孔キャリア濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示し、冷却時間が 2 0 分の場合の正孔キャリア濃度は冷却前の濃度の約 7 % に相当する $3.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を示し、冷却時間が 3 0 分の場合は冷却前の濃度の 5 % に相当する $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ を示す。冷却時間が 3 0 分の場合は、デバイスに用いる p 型層としての下限に近い。さらに、冷却時間が 4 0 分の場合はその濃度が $2.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ を示し、デバイスには不充分的キャリア濃度となる。

【0 0 3 4】

(実施の形態 1 の第 1 変形例)

以下、第 1 の実施形態の第 1 変形例に係る p 型窒化物半導体層の製造方法を説明する。

【0035】

まず、図 1 に示すように、実施の形態 1 と同様の方法を用いて、基板 1 1 上にバッファ層 1 2、及び正孔キャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の p 型窒化物半導体層 1 3 を順次形成する。

【0036】

次に、第 1 変形例に係る冷却工程における正孔キャリア濃度に対する雰囲気ガス中の水素ガス濃度依存性について説明する。ここでは、雰囲気ガス中の水素ガス濃度を 0 %、3 0 %、5 0 % 及び 7 0 % と 4 種類に分けて正孔キャリア濃度の測定を行なっている。いずれの場合も、雰囲気中のアンモニアガス濃度を約 2 0 % とし、残りを窒素ガスとしている。基板温度の降温条件は、成長温度の約 1 0 5 0 °C から約 6 0 0 °C までを約 5 分間で冷却している。

【0037】

測定結果を以下に示す。

【0038】

- 1) 水素濃度が 0 % の雰囲気の場合、
成長直後と同値の約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- 2) 水素濃度が 3 0 % の雰囲気の場合、
4. $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- 3) 水素濃度が 5 0 % の雰囲気の場合、
成長直後の約 5 % である約 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- 4) 水素濃度が 7 0 % の雰囲気の場合、
成長直後の約 1 % である約 $2.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

このように、水素濃度が 7 0 % の雰囲気中で冷却すると、6 0 0 °C までを 5 分間で降温しても、デバイスに用いる p 型層として不十分となる。

【0039】

(実施の形態 1 の第 2 変形例)

以下、実施の形態 1 の第 2 変形例に係る p 型窒化物半導体層の製造方法を説明

する。

【 0 0 4 0 】

まず、図 1 に示すように、実施の形態 1 と同様の方法を用いて、基板 1 1 上にバッファ層 1 2、及び正孔キャリア濃度が約 $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の p 型窒化物半導体層 1 3 を順次形成する。

【 0 0 4 1 】

次に、第 2 変形例の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する雰囲気ガス中のアンモニアガス濃度依存性について説明する。雰囲気中の水素ガス濃度は約 1 5 % とし、残りは窒素ガスとする。また、基板温度の降温条件は、成長温度の約 1050°C から 600°C までを約 5 分間で冷却している。

【 0 0 4 2 】

測定の結果、アンモニアガス濃度を変化させても、冷却工程における正孔キャリア濃度の減少率は、アンモニアガス濃度が 2 0 % の場合とほとんど違いがないことを確認している。なお、アンモニアガス濃度が 0 % ~ 0 . 5 % の範囲では、p 型窒化物半導体層 1 3 の表面から窒素が脱離することにより、結晶性が劣化する。

【 0 0 4 3 】

(実施の形態 1 の第 3 変形例)

以下、実施の形態 1 の第 3 変形例に係る p 型窒化物半導体層の製造方法を説明する。本変形例は、図 1 に示す p 型窒化物半導体層 1 3 の形成工程における正孔キャリア濃度に対するキャリアガス中の水素ガス濃度依存性について説明する。実施の形態 1 においては、キャリアガス中の水素ガスの濃度は約 1 5 % としている。本変形例においては、キャリアガス中の水素ガスの濃度を 0 % ~ 2 0 % までは 5 % ごとの 5 種類とし、2 0 % ~ 8 0 % までの範囲は 1 0 % ごとの 6 種類とし、併せて 1 1 種類に分けている。なお、水素ガス濃度が 0 % の場合は、TMG 及び Cp_2Mg は窒素ガスを用いてそれぞれの気化を行なっている。

【 0 0 4 4 】

測定の結果、水素ガス濃度が 5 % ~ 7 0 % 程度の範囲で成長した p 型窒化物半導体層 1 3 において、図 2 と同様に、冷却時間を 0 分として外挿することにより

求めた値は、成長直後の正孔キャリア濃度として、それぞれが $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、p型を示している。より具体的には、水素ガス濃度が5%～50%程度の場合は正孔キャリア濃度が約 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上となり、水素ガス濃度が10%～20%程度の場合は正孔キャリア濃度が約 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上となる。なかでも、水素ガス濃度を15%で成長させた場合は、成長直後の正孔キャリア濃度が最も高くなり、その値は $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を示す。

【0045】

一方、結晶性の目安となるX線回折によるロッキングカーブの半値幅は、水素ガス濃度の増加と共に小さくなり、水素ガス濃度が10%以上の場合は半値幅は300秒以下を示す。ところが、水素ガス濃度が0%で成長した場合は、X線回折によるロッキングカーブの半値幅は500秒となり、大幅に結晶性が悪化する。また、高抵抗であるため正孔キャリア濃度の測定は不可能となる。

【0046】

同様に、水素ガス濃度が約80%で成長した場合も、高抵抗であり、正孔キャリア濃度の測定は不可能となる。これは、成長中にGaN結晶中に取り込まれる水素原子の量が多くなり、マグネシウムの活性化率が低くなったためと考えられる。

【0047】

なお、本実施形態においては、窒素源としてアンモニアを用いたが、例えば、ヒドラジン (N_2H_4) やエチルアジド ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) 等の有機窒素原料であればよい。

【0048】

(実施の形態2)

以下、本発明の実施の形態2について図面を参照しながら説明する。

【0049】

図3は本発明の実施の形態2に係る窒化物半導体発光素子を示す構成断面図を示している。図3に示すように、本実施の形態2に係る窒化物半導体発光素子のエピタキシャル層は、サファイアからなる基板21上に、ノンドープのGaNからなるバッファ層22と、シリコン(Si)がドープされたGaNからなるn型

コンタクト層 23 と、ノンドープの InGaIn からなる発光層 24 と、ノンドープの GaIn からなる第 1 のクラッド層 25 と、マグネシウムがドーピングされた AlGaIn からなる p 型の第 2 のクラッド層 26 と、マグネシウムがドーピングされた GaIn からなる p 型コンタクト層 27 とが順次積層されて構成されている。p 型コンタクト層 27 上には、ニッケル (Ni) と金 (Au) とがこの順に積層されてなる透光性の p 側電極 28 が形成されており、n 型コンタクト層 23 が露出された領域上にアルミニウム (Al) からなる n 側電極 29 が形成されている。このように、本発光素子は、ノンドープの発光層 24 及び第 1 のクラッド層 25 を介在させ、n 型コンタクト層 23 と第 2 のクラッド層 26 との pn 接合を持つ発光ダイオード素子である。

【0050】

以下、前記のように構成された発光ダイオード素子の製造方法について説明する。

【0051】

まず、鏡面状の主面を持つ基板 21 を反応管 (図示せず) 内の基板ホルダに保持し、その後、基板 21 の温度を約 1000°C として水素ガスを基板 21 上に導入しながら、基板 21 を約 10 分間加熱する。これにより、基板 21 の主面に付着している有機物等の汚れや水分を除去して清浄面を得る。

【0052】

次に、基板 21 の温度を約 550°C にまで降下させ、キャリアガスとして流量が約 16 L/分 の窒素ガスと、流量が約 4 L/分 の窒素源としてのアンモニアガスと、流量が約 $40\text{ }\mu\text{mol/分}$ の III 族源としての TMG とを基板 21 上に導入することにより、基板 21 の主面上に、厚さが 25 nm で GaIn からなるバッファ層 22 を成長させる。ここでは、キャリアガスに含まれる水素ガスの流量は、TMG 又は Cp_2Mg を気化させるために用いる水素ガスをも含んでいる。

【0053】

次に、反応管への TMG の供給をいったん止めて、基板温度を約 1050°C にまで昇温した後、流量が約 13 L/分 の窒素ガス及び流量が約 3 L/分 の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約 4 L/分 のアンモニアガスと、流量が約 $80\text{ }\mu$

$\text{m o l} / \text{分}$ のTMGと、流量が約 $10 \text{ c c} / \text{分}$ でn型ドーパントであるシリコンを含む 10 p p m のモノシラン (S i H_4) ガスとを基板21上に約60分間導入することにより、バッファ層22上に、厚さが $2 \mu \text{ m}$ でSiがドーブされたGaNからなるn型コンタクト層23を成長させる。

【0054】

次に、TMG及び S i H_4 ガスの供給を停止した後、基板温度を約 750°C にまで降温させる。この成長温度で、キャリアガスとして流量が約 $14 \text{ L} / \text{分}$ の窒素ガスと、流量が約 $6 \text{ L} / \text{分}$ のアンモニアガスと、流量が約 $4 \mu \text{ m o l} / \text{分}$ のTMGと、流量が約 $5 \mu \text{ m o l} / \text{分}$ の別のIII族源であるトリメチルインジウム (TMI) とを基板21上に導入することにより、n型コンタクト層23上に、厚さが 3 n m のInGaNからなる単一量子井戸構造の発光層24を成長させる。この場合、発光層24のIn組成は約0.2となる。

【0055】

次に、TMIの供給を停止した後、キャリアガスの窒素ガス、窒素源のアンモニアガス及びIII族源のTMGをそのままの流量で基板21に導入し、基板温度が約 1050°C にまで昇温するまでの間に、発光層24上に厚さが 10 n m のGaNからなる第1のクラッド層25を成長させる。

【0056】

次に、基板温度が約 1050°C に達した後、流量が約 $13 \text{ L} / \text{分}$ の窒素ガス及び流量が約 $3 \text{ L} / \text{分}$ の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約 $4 \text{ L} / \text{分}$ のアンモニアガスと、流量が約 $40 \mu \text{ m o l} / \text{分}$ のTMGと、流量が約 $6 \mu \text{ m o l} / \text{分}$ の別のIII族源であるトリメチルアルミニウム (TMA) と、流量が約 $0.1 \mu \text{ m o l} / \text{分}$ の $\text{C p}_2\text{Mg}$ とを基板21上に導入することにより、第1のクラッド層25上に、厚さが $0.2 \mu \text{ m}$ でMgがドーブされたp型AlGaNからなる第2のクラッド層26を成長させる。

【0057】

次に、TMAの供給を停止した後、基板温度は約 1050°C のままで、流量が約 $13 \text{ L} / \text{分}$ の窒素ガス及び流量が約 $3 \text{ L} / \text{分}$ の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約 $4 \text{ L} / \text{分}$ のアンモニアガスと、流量が約 $80 \mu \text{ m o l} / \text{分}$ のTMGと、

流量が約 $0.2 \mu\text{m} \times 1 / \text{分}$ の Cp_2Mg とを基板 21 上に導入することにより、第 2 のクラッド層 26 上に、厚さが $0.3 \mu\text{m}$ で Mg がドーブされた p 型 GaN からなる p 型コンタクト層 27 を成長させる。

【0058】

次に、p 型コンタクト層 27 を形成した後、雰囲気ガスとして、流量が約 $13 \text{ L} / \text{分}$ の窒素ガス、流量が約 $3 \text{ L} / \text{分}$ の水素ガス及び流量が約 $4 \text{ L} / \text{分}$ のアンモニアガスとを反応管に導入しながら、基板温度を成長温度から室温にまで冷却し、これら複数の窒化物半導体層からなる積層体（エピタキシャル層）が形成された基板 21 を反応管から取り出す。このとき、雰囲気ガス中の水素ガス濃度は約 15% 、アンモニアガス濃度は約 20% である。ここでは、基板 21 を成長温度の約 1050°C から 600°C にまで冷却する冷却時間を 5 分としている。

【0059】

以上のようにして得られた窒化物半導体層、特に、p 型の第 2 のクラッド層 26 及び p 型コンタクト層 27 は、実施の形態 1 と同様の成長方法及び冷却方法によって形成されている。従って、第 2 のクラッド層 26 及び p 型コンタクト層 27 にドーブされたマグネシウムを活性化させるためのポストアニーリングを行わなくても、低抵抗で且つ良質な p 型半導体層が形成されている。

【0060】

次に、例えば CVD 法を用いて、p 型コンタクト層 27 上にシリコン酸化膜を堆積させ、その後、フォトリソグラフィ法を用いて、堆積したシリコン酸化膜に対して所定形状のパターニングを行なって、シリコン酸化膜からなるエッチング用のマスクパターンを形成する。続いて、このマスクパターンを用いてエピタキシャル層に対して、n 型コンタクト層 23 が露出するまで反応性イオンエッチングを行なう。

【0061】

次に、例えば蒸着法を用いて、露出した n 型コンタクト層 23 上に n 側電極 29 を選択的に形成し、同様にして p 型コンタクト層 27 上に p 側電極 28 を選択的に形成する。

【0062】

次に、基板 21 のエピタキシャル層と反対側の面（裏面）を基板 21 の厚さが $100\mu\text{m}$ 程度になるまで研磨し、スクライブによってチップ状に分離する。分離された個々のチップを素子形成面側を上向きにして、電極を有するステム上に固着し、続いて、チップ上の p 側電極 28 と n 側電極 29 とをそれぞれステムの電極にワイヤにより結線し、その後、チップを樹脂封止して発光ダイオード素子を得る。

【0063】

このようにして得られた発光ダイオード素子に対して、 20mA の順方向電流により駆動すると、ピーク波長が 470nm の青色光が出力されることを確認している。このときの発光出力は 2.0mW であり、順方向動作電圧は 4.0V である。

【0064】

（実施の形態 2 の第 1 変形例）

本実施の形態 2 に係る冷却工程において、エピタキシャル層が形成された基板 21 を成長温度の約 1050°C から 600°C にまで冷却する冷却時間を 25 分として、図 3 に示す構成の発光ダイオード素子を形成する。このようにして形成された発光ダイオード素子に対して、 20mA の順方向電流で駆動すると、ピーク波長が 470nm の青色光が出力されることを確認している。この場合の発光出力は 0.5mW で、順方向動作電圧は 5.0V である。

【0065】

（比較例）

本実施の形態に係る冷却工程において、エピタキシャル層が形成された基板 21 を成長温度の約 1050°C から 600°C にまで冷却する冷却時間を 40 分として、図 3 に示す構成の発光ダイオード素子を形成する。このようにして形成された発光ダイオード素子に対して、 20mA の順方向電流で駆動したところ、高抵抗で電流が流れず、発光しないことを確認している。

【0066】

図 4 は本発明の実施の形態 2、その第 1 変形例及び比較例に係る窒化物半導体発光素子における表面から深さ方向の水素分布を表わすグラフであり、SIMS

の分布による結果である。前記の 3 通りの異なる冷却時間で測定した場合の水素濃度を表わしている。ここで、図 4 において、図 3 に示す半導体層と対応する領域には同一の符号を付している。また、成長温度の 1050°C 付近から 600°C にまで冷却する冷却時間は、曲線 1 A が本実施形態の 5 分の場合を、曲線 1 B がその一変形例である 25 分の場合を、曲線 1 C が比較例である 40 分の場合を示している。

【0067】

図 4 の曲線 1 A から分かるように、冷却時間が 5 分の場合は、表面付近の水素濃度は約 $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、表面から基板方向（n 型コンタクト層 23 方向）に向かうにつれて減少し、第 2 のクラッド層 26 においては水素濃度はほぼ一定の約 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示している。また、第 1 のクラッド層 25、発光層 24 及び n 型コンタクト層 2 は、検出下限の $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下である。

【0068】

第 1 変形例に係る曲線 1 B に示す冷却時間が 25 分の場合は、表面付近の水素濃度は約 $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、表面から基板方向に向かうにつれて減少し、第 2 のクラッド層 26 において水素濃度はほぼ一定の約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示すことが分かる。

【0069】

比較例に係る曲線 1 C に示す冷却時間が 40 分の場合は、表面付近の水素濃度は約 $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、表面から基板方向に向かうにつれて減少し、第 2 のクラッド層 26 において水素濃度はほぼ一定の約 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を示している。

【0070】

また、図 4 に示すように、冷却時間が 25 分以下の場合は、p 型コンタクト層 27 の上面の水素濃度は第 2 のクラッド層 26 の水素濃度の 10 倍以内であることが分かる。

【0071】

以上説明したように、本実施の形態及びその第 1 変形例によると、p 型の第 2

のクラッド層 26 及び p 型コンタクト層 27 の成長時におけるキャリアガスに、約 5 容量%～約 70 容量%、好ましくは約 15 容量%の水素ガスを含めて成長させることにより、成長直後に低抵抗で且つ高品質の p 型半導体層を得ることができる。

【0072】

さらに、冷却工程において、600℃以上の成長温度から 600℃程度にまで冷却する冷却時間を約 30 分以内、好ましくは 5 分程度とし、雰囲気ガスを約 50 容量%以下の水素ガス及び約 0.5 容量%以上のアンモニアガスとから構成することにより、p 型半導体層の正孔キャリア濃度の減少率を 0%～95%程度に抑えることができる。その結果、低電圧で高出力の窒化物半導体発光素子を実現できる。

【0073】

【発明の効果】

本発明に係る p 型窒化物半導体の製造方法によると、p 型ドーパントの不活性化を抑制できる程度の水素を含む雰囲気で基板上に低抵抗の p 型窒化物半導体層を形成しておき、p 型窒化物半導体層の正孔キャリア濃度がその低抵抗性を維持できる程度に減少する冷却時間又は雰囲気で p 型窒化物半導体層を冷却するため、ポストアニーリングを行なうことなく、結晶品質に優れる p 型窒化物半導体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態 1 に係る p 型窒化物半導体を示す構成断面図

【図 2】

本発明の実施の形態 1 に係る p 型窒化物半導体の製造方法の冷却工程における正孔キャリア濃度に対する冷却時間依存性を示すグラフ

【図 3】

本発明の実施の形態 2 に係る窒化物半導体発光素子を示す構成断面図

【図 4】

本発明の実施の形態 2、その第 1 変形例及び比較例に係る窒化物半導体発光素

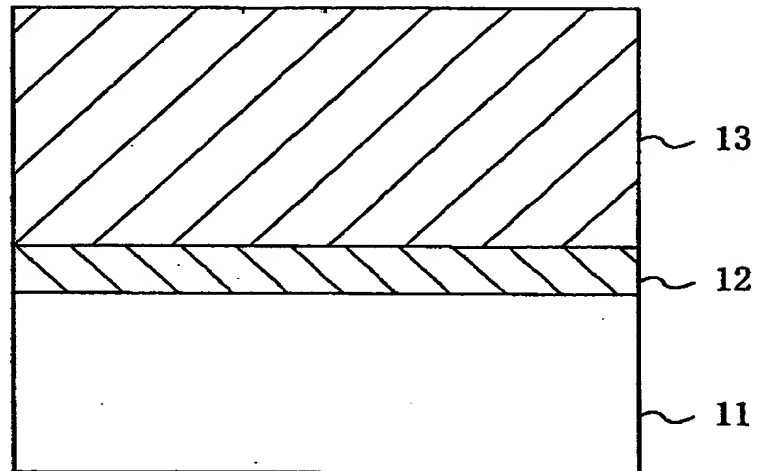
子における表面から深さ方向の水素濃度分布を表わすグラフ

【符号の説明】

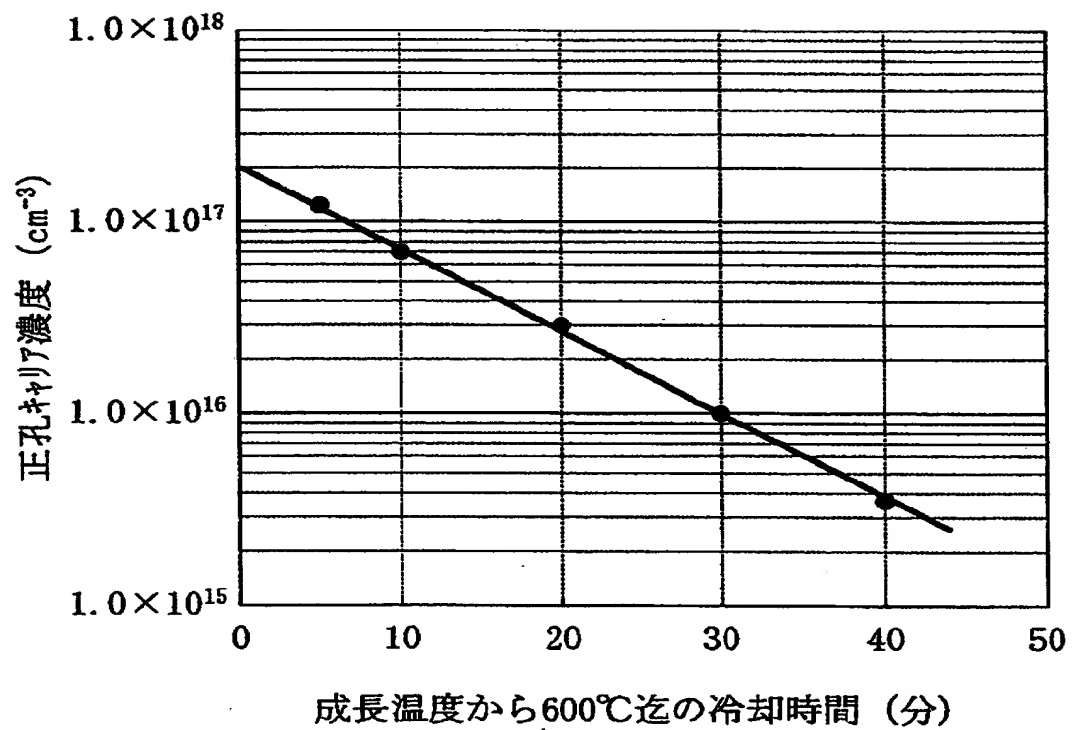
- 1 1 基板
- 1 2 バッファ層
- 1 3 p型窒化物半導体層
- 2 1 基板
- 2 2 バッファ層
- 2 3 n型コンタクト層
- 2 4 発光層
- 2 5 第1のクラッド層
- 2 6 第2のクラッド層
- 2 7 p型コンタクト層
- 2 8 p側電極
- 2 9 n側電極

【書類名】 図面

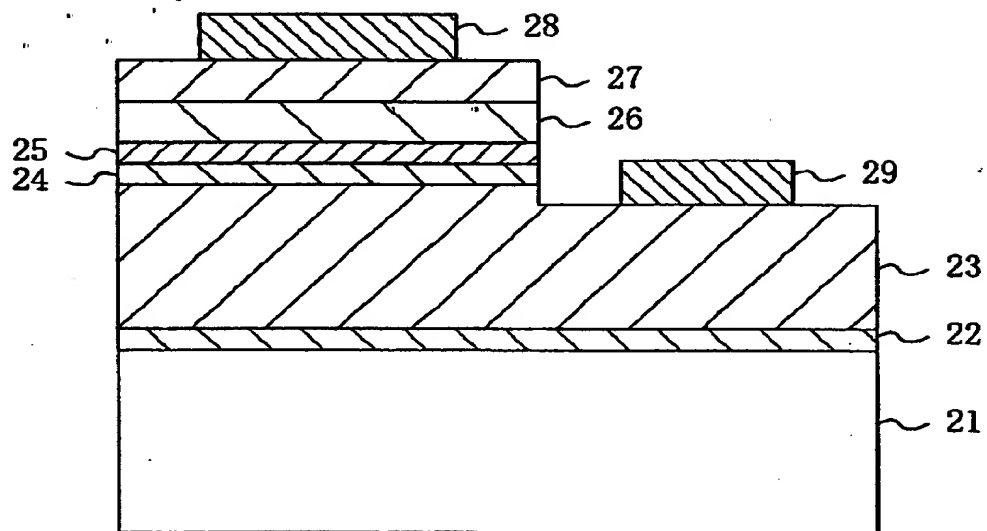
【図 1】



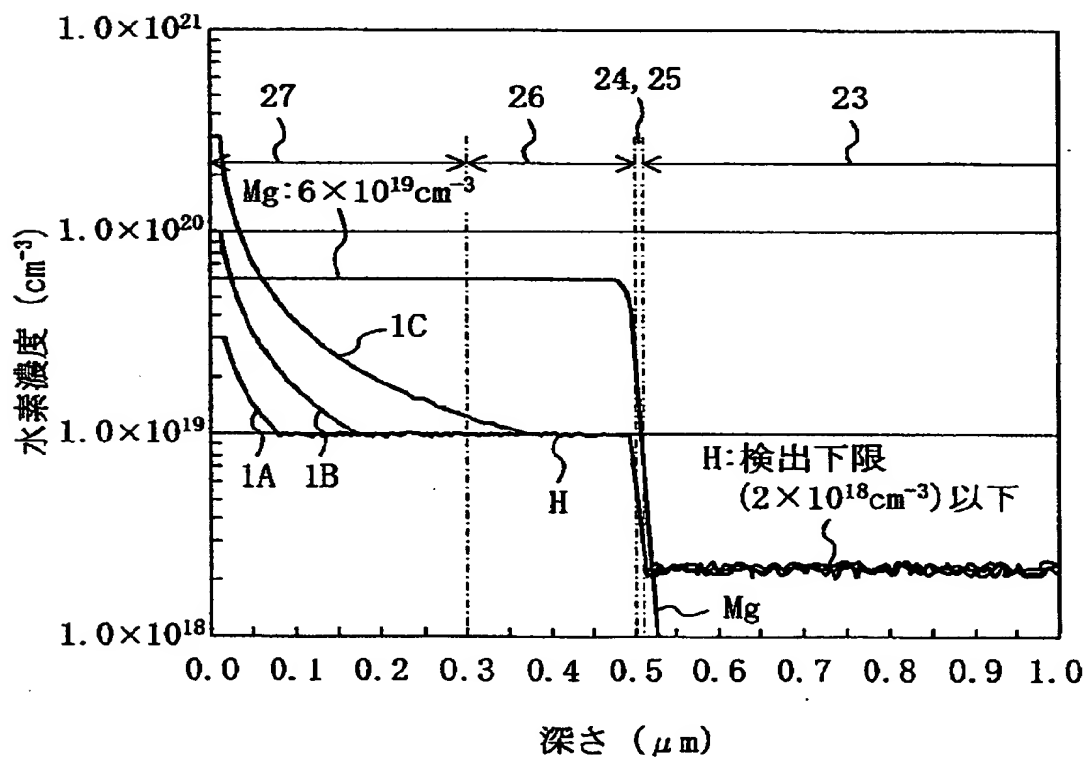
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成長後のアニーリングを行なうことなく良質な p 型窒化物半導体を得られるようにする。

【解決手段】 基板温度を約 1 0 5 0 ℃にまで昇温した後、流量が約 1 3 L / 分の窒素ガス及び流量が約 3 L / 分の水素ガスをキャリアガスとし、流量が約 4 L / 分のアンモニアガスと、流量が約 8 0 μ m o l / 分の TMG と、流量が約 0 . 2 μ m o l / 分で C p ₂ M g とを基板 1 1 上に約 6 0 分間導入することにより、バッファ層 1 2 上に、厚さが 2 μ m で M g がドーブされた G a N からなる p 型窒化物半導体層 1 3 を成長させる。その後、基板温度を成長温度の 1 0 5 0 ℃付近から 6 0 0 ℃付近にまで 5 分間掛けて冷却する。これにより、正孔キャリア濃度が $1 . 2 \times 1 0^{17} \text{ cm}^{-3}$ の p 型窒化物半導体を得る。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地

氏 名 松下電器産業株式会社